

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. Januar 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/002645 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 5/04, C08L 27/06

(74) Anwalt: SCHEFFLER, Ingolf; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), 40191 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06686

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Juni 2002 (18.06.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**(30) Angaben zur Priorität:  
101 30 888.4 27. Juni 2001 (27.06.2001) DE

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, 69123 Heidelberg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUTSCHBACHER, Günter [DE/DE]; In den Gottesäckern 3, 74909 Meckesheim (DE).



(54) Title: ADHESION PROMOTER FOR PLASTISOLS

(54) Bezeichnung: HAFTVERMITTLER FÜR PLASTISOLE

**WO 03/002645 A1**

(57) **Abstract:** The invention relates to plastisols that have good adhesive properties with a large number of substrates used in the automotive industry. The inventive plastisols are obtained by adding pulverulent monosaccharides, disaccharides or oligosaccharides to plastisols on the basis of pulverulent organic polymers and plasticizers. The inventive plastisols are characterized by a good adhesive behavior and excellent aging stability and can be used in the automotive industry both in the body construction as well as in the enameling line and in the trim shop as adhesive, sealing or coating agents.

(57) **Zusammenfassung:** Der Zusatz von pulverförmigen Monosacchariden, Disacchariden oder Oligosacchariden zu Plastisolen auf der Basis von pulverförmigen organischen Polymeren und Weichmachern ergibt Plastisole mit guten Haftungseigenschaften auf einer Vielzahl von dem Automobilbau eingesetzten Substraten. Diese Plastisole zeichnen sich durch gutes Haftverhalten und hoher Alterungsbeständigkeit aus und können im Automobilbau sowohl im Rohbau als auch in der Lacklinie als auch im Trimshop für Klebstoff-, Abdichtungs- und Beschichtungsaufgaben eingesetzt werden.

---

"Haftvermittler für Plastisole"

---

Die Erfindung betrifft Plastisol - Zusammensetzungen auf der Basis von pulverförmigen organischen Polymeren und Weichmachern und haftvermittelnden Zusätzen.

Unter Plastisolen werden allgemein Dispersionen von organischen Kunststoffen in Weichmachern verstanden, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur gelieren und beim Abkühlen aushärten. Die in der Praxis heute gebräuchlichen Plastisole enthalten ganz überwiegend feinpulvrige Homo- oder Copolymeren des Vinylchlorids, die in einem flüssigen Weichmacher dispergiert sind und eine Paste bilden. Derartige Polyvinylchloridplastisole (PVC-Plastisole) finden für die verschiedensten Zwecke Anwendung. Sie werden u.a. als Dichtungsmassen, z.B. für Nahtabdichtungen bei Metallbehältern oder als Bördelnahtkleber in der Metallindustrie, als Korrosionsschutzüberzüge für Metalle (beispielsweise als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge), zum Imprägnieren und Beschichten von Substraten aus textilen Materialien (z.B. als Teppichrückseitenbeschichtung), als Kabelisolierungen usw. eingesetzt). Es sind auch Plastisole auf der Basis von feinpulvigen Methacrylatcopolymeren (PMMA) oder Styrolcopolymeren bekannt geworden. Derartige Plastisole, insbesondere auf Basis von PVC oder PMMA werden auch im Rohbau im Automobilbau in umfangreichem Masse eingesetzt. Zur Unterfütterung von verstieffenden Strukturen wie Motorhauben, Kofferraumdeckeln, Türen, Dachkonstruktionen sowie zur Bördelnahtverklebung und zur Versiegelung von Nähten aus anderweitigen Fügungsverfahren. Vorteilhaft bei der Verwendung von Plastisolen für diese Anwendungszwecke sind deren günstiges Fließverhalten, insbesondere bei Raumtemperatur. Um die Wäscherbeständigkeit in den diversen Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierungsstufen bei der Fertigung der Automobilkarossen zu gewährleisten, werden diese Plastisol - Zusammensetzungen häufig in einem Vorgelierungsprozess soweit angelöst, daß ihre Viskosität hoch genug ist, um diese Wäscherbeständigkeit und eine Anfangsfestigkeit der Bauteile zu gewährleisten.

Den Plastisolen werden je nach Anwendungszweck weitere Zuschlagstoffe zugesetzt. Derartige Zuschlagstoffe sind beispielsweise Rheologiehilfsmittel, Stabilisatoren, Haftvermittler, Füllstoffe, Pigmente, Treibmittel, reaktive (vernetzungsfähige) Zusätze und wasserabsorbierende Substanzen. Haftvermittler werden den Plastisolen zugesetzt, um eine Langzeithaftung der Plastisole auf Stahl, Aluminium oder verzinkten und /oder elektrotauchlackierten oder anderweitig vorbehandelten Blechen zu bewirken. Als Haftvermittler für PVC-Plastisole werden beispielsweise basische Verbindungen wie Polyaminoamide (PAA) verwendet. Für Polymethacrylat-Plastisole werden als Haftvermittler üblicherweise basische Vinylimidazole verwendet, die als Comonomer einpolymerisiert sind. Diesen PMMA-Plastisoln sind gegebenenfalls Polyaminoamide als zusätzliche Haftvermittlerkomponente zugesetzt. Andere Haftvermittler-Zusätze für Plastisole sind ebenfalls bekannt.

So beschreibt die GB - A - 1193896 ein PVC - Plastisol, das ein Epoxyharz und Dicyandiamid sowie  $\alpha$ -Benzylidimethyldiamin als haftvermittelnde Substanzen enthält. In der DE - A - 2642514 wird vorgeschlagen, Schiff- Basen und / oder Enamine auf der Basis von Polyaminoamiden und Epoxyharze den PVC- Pastisolen zuzufügen um deren Haftung auf metallischen Substraten zu verbessern. Die Verwendung von Polyaminoamiden sowie deren Derivate und Umsetzungsprodukte als Haftvermittler für Plastisole, insbesondere PVC - Plastisole ist weiterhin Gegenstand einer Vielzahl von Patentanmeldungen, beispielhaft genannt seien DE-A-2906134, DE-A-3111815, DE-A-3201265, EP-A- 171850 oder EP-A-263053.

Weiterhin wird die Verwendung von blockierten Diisocyanatpolymeren entweder alleine oder in Kombination mit Amin-Derivaten oder Polyaminoamidderivaten als haftvermittelnde Substanzen für Plastisole vorgeschlagen, beispielhaft erwähnt seien die EP-A-214495 oder US-A-5130402.

In der US-A-5039768 wird die Verwendung von Organosilanen, Acrylat- Monomeren, sowie ungesättigten Carbonsäuremonomeren und Epoxyharzen mit Härtern als haftvermittelnde Zusätze zu PVC-Plastisolen vorgeschlagen. Die EP-

A-343101 schlägt den Zusatz von Anhydridverbindungen und Epoxyharzen zu PVC-Plastisolen vor, um dadurch die Haftung zu verbessern. In ähnlicher Weise schlägt die EP-A-533026 Copolymeren von Methylmethacrylat mit Carboxyl- oder Anhydridgruppen -haltigen Comonomeren als Haftvermittler für Acrylatplastisole vor, die ggf. Polyaminoamidzusätze enthalten können. Die EP-A-209653 schlägt Umsetzungsprodukte aus Epoxyharzen und niedermolekularen aliphatischen Polyaminen, insbesondere Ethylen diamin als haftvermittelnde Zusätze zu Plastisolen vor, insbesondere zu Plastisolen auf der Basis von Methylmethacrylat-Copolymeren.

Trotz einer Vielzahl von Lösungsvorschlägen zur Erzielung von guter Haftung von Plastisol - Zusammensetzungen auf den verschiedensten Substraten, insbesondere metallischen Substraten, ist es wünschenswert, möglichst kostengünstig eine dauerhafte und alterungsbeständige Haftung von Plastisolen zu erzielen, die verlässlich als Bördelnahtklebstoff, Unterfütterungsklebstoff, Nahtabdichtung, als Punktschweißpaste oder auch als Beschichtungsmasse, ggf. mit akustischen Eigenschaften, einsetzbar sind. Die so eingesetzten Produkte sollen hohe Anforderungen an den Korrosionsschutz erfüllen. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, kostengünstige, leicht verfügbare haftvermittelnde Zusätze für Plastisole zur Verfügung zu stellen, die den heutigen Anforderungen an Korrosionsschutz im Automobilbau genügen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen, sie besteht im wesentlichen darin, Plastisol - Zusammensetzungen auf der Basis von pulverförmigen organischen Polymeren und Weichmachern bereitzustellen, die pulverförmige Monosaccharide, Disaccharide oder Oligosaccharide enthalten.

Als pulverförmige organische Polymere können dabei bevorzugterweise Polyvinylchlorid (PVC), Vinylchloridcopolymeren mit Vinylacetat, Styrol und / oder Alkyl(meth)acrylaten, Copolymeren des Styrols mit (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid und / oder Alkyl(meth)acrylaten oder auch Copolymeren des Methyl- oder Ethylmethacrylates mit C<sub>3</sub>-bis C<sub>8</sub>- Alkyl(meth)acrylaten oder

Alkyl(meth)acrylathomopolymere oder Mischungen der vorgenannten Polymere eingesetzt werden.

Als Monosaccharide, Disaccharide oder Oligosaccharide können Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose, Ribose, 2-Desoxy-ribose, Cellobiose, Maltose (Malzzucker), Lactose (Milchzucker), Saccharose (Rohrzucker) - letzterer ist wegen seiner besonders guten Verfügbarkeit und seines niedrigen Preises besonders bevorzugt, Gentiobiose, Melibiose, Trehalose, Turanose, Gentianose, Kestose, Maltotriose, Melecitose, Raffinose, Stachyose, Lychnose, Secalose, oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden die Mono-, Di- oder Oligosaccaride als feinteilige Pulver eingesetzt, die mittlere Teilchengröße sollte zwischen 1 und 100 µm liegen, vorzugsweise sollte sie zwischen 1 und 20 µm betragen. Es kann zweckmäßig sein, die handelsüblichen pulverförmigen Saccaride feiner zu mahlen, hierzu bietet sich insbesondere deren Anpassung mit dem im Plastsisol einzusetzenden Weichmacher an, wobei diese Paste anschließend mit herkömmlichen Kolloidmühlen oder auf einer Walze abgerieben werden, so daß die gewünschte mittlere Teilchengröße des Saccarides erreicht wird.

Als Weichmacher sind in der Regel alle herkömmlichen Weichmacher geeignet (vergleiche hierzu z.B. Paul E. Bruins, Plasticizer Technology [Reinhold Publ. Corp., New York], Bd. 1, S. 228-232). Bevorzugt werden C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylphthalate wie Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Diheptylphthalat, Benzylbutylphthalat, Dibenzylphthalat, Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP) sowie Diundecylphthalat (DIUP). Geeignet sind jedoch auch die bekannten Weichmacher aus der Gruppe der organischen Phosphate, Adipate und Sebacate oder auch Benzylbenzoat und andere Benzoatweichmacher, Alkylsulfonsäureester des Phenols bzw. Kresols, Dibenzyltoluol oder Di-phenylether. Die Auswahlkriterien für die bevorzugt verwendeten Weichmacher richten sich zum einen nach der Polymerzusammensetzung sowie zum anderen nach Viskosität,

Gelierbedingungen des Plastisols sowie den gewünschten akustischen Eigenschaften eines plastisolbeschichteten Verbundes.

Die erfindungsgemäßen Plastisole können weitere reaktive Zusätze enthalten, wie zum Beispiel Di- oder Polyisocyanate, wobei diese vorzugsweise blockiert oder mikroverkapselt sind, sowie Di- oder Polyamine oder Polyaminoamide auf der Basis von Polyaminen und dimerisierten bzw. polymerisierten Fettsäuren und/oder hydroxyfunktionelle Verbindungen, wie z.B. Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole. Weitere Beispiele für reaktive Zusätze sind Kombinationen von Di- oder Polyepoxyverbindungen in Kombination mit Di- oder Polyaminen oder Polyaminoamiden. Auch der Zusatz von monomeren Mono-, Di- und/oder Trimethacrylaten bzw. -acrylaten oder Polyesterharzen, die ggf. olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in Kombination mit Peroxiden ist möglich, obwohl die Verwendung von (Meth)acrylatmonomeren nicht zu den bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Plastisolzusammensetzungen gehört, da der Zusatz der monomeren (Meth)acrylate in Kombination mit Peroxiden häufig zu Lagerstabilitätsproblemen führt, außerdem ist die Kälteflexibilität derartiger Zusammensetzungen wegen des hohen Vernetzungsgrades vielfach unbefriedigend. Weiterhin können den erfindungsgemäßen Plastisolen als reaktive Zusätze Carbonsäurederivate insbesondere Dicarbonsäuren, Di- oder Tricarbonsäureanhydride zugesetzt werden. Konkrete Beispiele sind Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebazinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, 1,2,3-Propantricarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Anhydride der isomeren Benzoltribarbonsäuren, Pyromellitsäureanhydrid, Methyl-hexahydrophthalsäureanhydrid und ähnliche gängige Carbonsäuren bzw. deren Anhydride. Weiterhin können  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen wie z.B. Acetylaceton, Acetessigester, Dialkylmalonate, Benzoylessigester oder entsprechende Metallchelate wie z.B. Zinkacetylacetonat zugesetzt werden.

## 6

Die reaktiven Zusätze werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,01 und 4 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Gew. %, bezogen auf die gesamte Plastisolformulierung, verwendet.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Plastisole gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, wie sie in der Plastisol-Technologie üblich sind, enthalten. Hierzu zählen z.B. Farbpigmente, Alterungsschutzmittel, Rheologie-Hilfsmittel sowie Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Plastisolen.

Zu diesen üblichen Zusatzstoffen zählen beispielsweise die Epoxidweichmacher, vorzugsweise epoxidierte natürliche Öle wie das epoxidierte Sojabohnenöl, epoxidierte Leinöl oder epoxidierte Tallöle. Diese Epoxidweichmacher werden bekanntermaßen in geringen Mengen insbesondere in PVC-Plastisolen als Hitzestabilisatoren verwendet. Die Plastisole können weiterhin die üblichen Alterungsschutzmittel und Stabilisatoren, Rheologie-Hilfsmittel wie z.B. pyrogene Kieselsäuren, Bentone, Rizinusöl-Derivate enthalten.

Als Füllstoff können alle in der Plastisol-Technologie gängigen und an sich bekannten Füllstoffe verwendet werden. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kalksteinmehl, natürliche, gemahlene Kreiden (Calciumcarbonate oder Calcium-Magnesium-Carbonate), gefällte Kreiden, Schwerspat, Talk, Glimmer, Tone, Pigmente wie z.B. Titandioxid, Ruß, Eisenoxide.

Wegen der positiven Eigenschaften und des niedrigen Preises können die pulverförmigen Saccharide in sehr hohen Anteilen in den erfindungsgemäßen Plastisolen eingesetzt werden und so einen Teil der Füllstoffe ersetzen. Daher können die Saccharide bis zu 50 Gew. % der Gesamtformulierung ausmachen. In vielen Formulierungen sind zwischen 3 und 10 oder 20 Gew. % Saccharid enthalten. Weiterhin können auch sogenannte „Leichtfüllstoffe“ organischer oder anorganischer Zusammensetzung eingesetzt werden, hierzu zählen beispielsweise Glashohlkugeln, Flugasche („fillite“) sowie organische Mikrohohlkugeln auf der Basis von Epoxydharzen oder Phenolharzen. Weiterhin können leitfähigkeitsvermittelnde Pigmente wie spezielle Leitfähigkeitsruße, Graphit oder Antimon-dotierte Silikate zugesetzt werden. Dies ist insbesondere erforderlich, wenn die Plastisole im Rohbau appliziert werden und anschließend

auf diesen Plastisolschichten elektrophoretisch abgeschiedene Lackschichten aufgebracht werden sollen.

Zur Herstellung von spezifisch leichten Plastisolen können außerdem sogenannte Mikrohohlkugeln oder in expandierter und nicht expandierter Form Treibmittel zugesetzt werden, wenn die Plastisole während des Gelierprozesses aufgeschäumt werden sollen. Als Treibmittel geeignet sind alle an sich bekannten Treibmittel, vorzugsweise organische Treibmittel aus der Klasse der Azoverbindungen, N-Nitrosoverbindungen, Sulfonylhydrazide oder Sulfonylsemicarbazide. Aus der Klasse der Azoverbindungen seien beispielhaft das Azobis-isobutyronitril und insbesondere das Azodicarbonamid genannt, aus der Klasse der Nitrosoverbindungen sei beispielhaft das Di-Nitrosopentamethylentetramin genannt, aus der Klasse der Sulfohydrazide das 4,4'-Oxybis(benzolsulfonsäurehydrazid) und aus der Klasse der Semicarbazide das p-Toluolsulfonylsemicarbazid genannt.

Eine weitere Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Plastisole aufzuschäumen, besteht darin, sogenannte Mikrohohlkugeln ("Microspheres") den Plastisolen zuzusetzen. Derartige Mikrohohlkugeln können entweder in der vorgeschaumten Form als Mikrohohlkugeln direkt dem Plastisol zugesetzt werden oder in einer besonders bevorzugten Art werden die "Mikrohohlkugeln" als feinteiliges Pulver in der ungeschäumten Form dem Plastisol zugesetzt. Diese ungeschäumten "Mikrohohlkugeln" expandieren erst bei der Gelierung des Plastisols und ergeben so eine sehr gleichmäßige und feinporige Schäumung. Die Mikrohohlkugeln enthalten ein flüssiges Treibmittel auf der Basis von aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Fluorkohlenwasserstoffen als Kern und eine Schale aus einem Copolymer aus Acrylnitril mit Vinylidenchlorid und/oder Methylmethacrylat und/oder Methacrylnitril. Beim Einsatz derartiger Microspheres erfolgt die Expansion der Microspheres und damit das Schäumen erst während des Gelierprozesses des Plastisols. Die Verwendung derartiger Microspheres ist beispielsweise in der EP-A-559254 beschrieben. Derartige "Mikrohohlkugeln" sind z.B. unter dem Handelsnamen „Expancel“ der Fa. Nobel Industries oder als „Dualite“ von der Firma Pierce & Stevens im Handel erhältlich.

Erfindungsgemäß ist es darüber hinaus möglich, Eigenschaften des Plastigels, insbesondere die Abriebfestigkeit, dadurch weiter zu verbessern, daß man dem Plastisol eine bei der Gelernteratur mit den Carboxylgruppen des ggf. vorhandenen Copolymeren unter Vernetzung reagierende Verbindung in einer Menge bis zu 40 Gew. % zusetzt. Für eine Reaktion mit den vorhandenen Carboxylgruppen kommen insbesondere langkettige Epoxyverbindungen, epoxidierte Polybutadiene oder auch epoxidierte natürliche Öle wie epoxidiertes Sojabohnenöl oder feste, pulverförmige Epoxidervate in Betracht. Weiterhin können flüssige hydroxyfunktionelle Polybutadiene oder mercaptan-terminierte Flüssigpolymere anstelle von oder in Kombination mit Polypropylenglykolen verwendet werden. Die Bildung von Esterbindungen zwischen diesen Verbindungen und den Carboxylgruppen des Co-polymeren findet im allgemeinen bereits beim Erwärmen des Plastisols auf die Gelernteratur statt. Gegebenenfalls können jedoch geeignete Katalysatoren in einer Menge von etwa 0.01 bis 2.0 Gew.%, z.B. Imidazol oder substituierte Imidazole wie N-Alkylimidazole, z.B. N-Methylimidazol, tertiäre Amine, Tetramethylendiamin oder Harnstoffderivate, ggf. auf inerten Füllstoffen niedergeschlagen, zugesetzt werden. Für die Esterbildung mit Glykolen sind auch Alkylbenzolsulfonsäuren und Titanate als Katalysatoren geeignet.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Plastisolen amino- und/oder amidofunktionelle Verbindungen und/oder blockierte Polyurethane einzeln oder in Kombination zugesetzt werden, wie sie aus der PVC - Plastisoltechnologie als Haftvermittler bekannt sind, sie bewirken eine erhebliche Verbesserung der Abriebfestigkeit. Beispiele für derartige Verbindungen sind die wohlbekannten Polyaminoamide auf Basis dimerisierter Fettsäuren und niedermolekularen Di- oder Polyaminen, wie sie z.B. unter den Handelsnamen Versamid 115, 125 oder 140 bekannt sind und/oder aminofunktionelle Kondensationsprodukte aus Epoxiden auf Basis des Bisglycidylethers des Bisphenols A mit Diaminen oder Polyaminen wie z.B. Ethylenediamin, Propylenediamin usw.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Plastigele besteht darin, daß man in dem Weichmacher Polyurethanbildner in

Form von Isocyanatprepolymeren und niedermolekularen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen löst. Die Isocyanatprepolymeren enthalten dabei vorzugsweise blockierte Isocyanatgruppen, z.B. durch Caprolactam blockierte Isocyanatgruppen, oder sie liegen in Form von festen, mikroverkapselten oder oberflächendesaktivierten Isocyanatverbindungen als Dispersion in der flüssigen Phase vor. Diese Isocyanatderivate können in einer Menge bis zu 30 Gew. % der Gesamtformulierung vorliegen, die (cyclo)aliphatischen Diamine können bei niedrigmolekularen Aminen bis zu einem Molekulargewicht von etwa 500) bis zu 5 Gew.%, bei höhermolekularen Diaminen bis zu 30 Gew.% der Gesamtformulierung ausmachen. Beim Erhitzen auf die Geliertemperatur tritt eine Polyurethanbildung ein, wobei mit dem Plastisolpolymeren möglicherweise eine IPN-Struktur (Interpenetrating Polymer Network) gebildet wird.

Wenn in das Copolymer ein anderes vernetzend wirkendes Comonomeres einpolymerisiert wurde, können die erfindungsgemäßen Plastisole zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften noch weitere reaktive Zusätze enthalten. Diese richten sich nach dem eingesetzten vernetzend wirkenden Comonomer. Bei hydroxyfunktionellen Comonomeren können Di- oder Polyisocyanate zugesetzt werden, wobei letztere vorzugsweise blockiert oder mikroverkapselt sind, bei epoxyfunktionellen Comonomeren werden vorzugsweise Di- oder Polyamine oder Polyaminoamide zugesetzt, bei (blockierten) isocyanatfunktionellen Comonomeren können amino- und/oder hydroxyfunktionelle Zusätze verwendet werden. Gegebenenfalls können diese Vernetzungsreaktionen durch an sich bekannte Katalysatoren beschleunigt werden.

Die Plastisolzusammensetzungen enthalten :

- a) 5 bis 60 Gew.% mindestens eines pulverförmigen Polymers,
- b) 5 bis 65 Gew.% Weichmacher,
- c) 0 bis 40 Gew.% Füllstoffe,
- d) 1 bis 30 Gew.% mindestens eines Mono-, Di- oder Oligosaccharids

10

- e) 2 bis 40 Gew.% reaktive Zusätze, ausgewählt aus der Gruppe der ggf. blockierten oder mikroverkapselten Di- oder Polyisocyanate; amino- und/oder hydroxyfunktionelle Zusätze, insbesondere Di- oder Polyamine oder Polyaminoamide, Imidazolderivate, Epoxidharze, Kondensationsprodukte aus Epoxidharzen und Polyaminoamiden und/oder Di- oder Polyaminen, Dicarbonsäuren Di- oder Tricarbonsäureanhydriden, Acetylacetonaten, Peroxiden oder Mischungen der vorgenannten reaktiven Zusätze
- f) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe,  
wobei die Summe der Einzelkomponenten 100 Gew.% beträgt.

Bei dem Einsatz von Sacchariden als haftvermittelnden Zusatz ergeben sich gegenüber dem bekannten Stand der Technik die folgenden Vorteile:

- verbesserte Alterungsbeständigkeit, insbesondere nach dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021, dem VDA-Test (VDA 621-415), dem Spritzwassertest oder Kombinationen dieser Tests,
- verringerte Neigung zur Blasenbildung nach Feuchtigkeitsaufnahme,
- Einsatz nachwachsender Rohstoffe,
- geringe Materialkosten
- frei von toxischen Schwermetallen, daher toxikologisch unbedenklich und umweltfreundlich.

Insbesondere bei den Methacrylat-Plastisoln kann, wenn erwünscht, auf den Zusatz von Graphit verzichtet werden und trotzdem werden alterungsbeständige Formulierungen erzielt, dies war bisher immer nur mit Graphit-Zusatz möglich.

Die erfindungsgemäßen Plastisol - Zusammensetzungen haben gute Haftungseigenschaften auf den unterschiedlichsten Substraten wie Stahl, elektrolytisch verzinkter Stahl, feuerverzinkter Stahl oder organisch beschichteter Stahl („Granocoat“ oder „Bonazink“). Nach dem bisherigen Stand der Technik war eine alterungsbeständige Haftung und guter Korrosionsschutz nur durch Zusatz von – häufig schwermetallhaltigen – Korrosionsschutzpigmenten und/oder Korrosionsinhibitoren möglich.

## 11

Die erfindungsgemäßen Plastisole eignen sich als Klebstoffe, insbesondere als sogenannte Rohbauklebstoffe, aber auch für den Unterbodenschutz, für die Nahtabdichtung, für die Unterfütterung von Motorhauben, Kofferraumdeckeln, Türen oder bei Einsatz von Vorgelierung auch als Dachspiegel. Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Plastisole zur Nahtabdichtung, als Bördelnahtklebstoff, zur Bördelnahtversiegelung oder als Punkschweißpaste. Wegen der guten Hafteigenschaften auf einer Vielzahl von Substraten können die erfindungsgemäßen Plastisole also sowohl im Rohbau, als auch im Lackbereich oder im Trimbereich bei der Fertigung von Automobilen eingesetzt werden. Auch eine Unterbodenapplikation auf Rohblech ist möglich.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen, sie haben nur exemplarischen Charakter und decken nicht die gesamte Breite der erfindungsgemäßen Plastisole ab. Aus den o.g. Angaben kann der Fachmann die gesamte Anwendungsbreite jedoch leicht herleiten.

### **Beispiele**

#### **Beispiel 1: (Vergleich)**

Bördelnaht Klebstoff und Bördelnahtversiegelung auf Basis eines PVC-Plastisols:  
Im nachfolgenden Fall wurde in einem Grundsatzansatz gemäß Stand der Technik Korrosionsschutzpigment bzw. erfindungsgemäß Puderzucker eingesetzt:

<b>Polyesterharz gemahlen (Kunstharz LTH)</b>	<b>4.000 %</b>
<b>E-PVC Type 1 (Vinnolit P 70 PS)</b>	<b>7,500 %</b>
<b>E-PVC Type 2 (Solvin 374 MB</b>	<b>7,5000 %</b>
<b>S-PVC Type 3 (Solvin 266 SF)</b>	<b>15,000 %</b>
<b>Epoxidharz-Pulverlack</b>	<b>2,000 %</b>
<b>Diheptylphthalat</b>	<b>31,200 %</b>
<b>Cumolhydroperoxid</b>	<b>0,300 %</b>
<b>Dicyandiamid</b>	<b>0,300 %</b>
<b>Zinkacetylacetonat</b>	<b>0,300 %</b>
<b>Titandioxid</b>	<b>2,000 %</b>
<b>Calciumoxid</b>	<b>8,000 %</b>
<b>gefällte und gecoatete Kreide</b>	<b>11,000 %</b>

<b>Siliciumdioxyd hochdispers</b>	<b>1,000 %</b>
<b>Korrosionsschutzpigment mod. Strontium - Aluminiumphosphat</b>	<b>10,000%</b>
<b>Prüfergebnis: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C +25 min 175 °C</b>	
<b>Haftung auf Stahlblech: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C +25 min 175 °C</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf elektrolytisch verzinktem Stahl</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf feuerverzinktem Stahl</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Prüfergebnis: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C +25 min 175 °C und 500 Stunden Salzsprühtest</b>	
<b>Haftung auf Stahlblech: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C +25 min 175 °C</b>	<b>60 % kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf elektrolytisch verzinktem Stahl</b>	<b>70 % kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf feuerverzinktem Stahl</b>	<b>90 % kohäsiver Bruch</b>
<b>Blasenbildung nach 60 sec 200 °C + 3 Tage 40 °C und 80 % rF + 25 min 175 °C</b>	
<b>Schichtstärke 0,5 mm</b>	<b>keine Blasen</b>
<b>Schichtstärke 1,0 mm</b>	<b>viele Blasen</b>
<b>Schichtstärke 2,0 mm</b>	<b>viele Blasen</b>
<b>Schichtstärke 3,0 mm</b>	<b>keine Blasen</b>

**Beispiel 2: (erfindungsgemäß)**

<b>Polyesterharz gemahlen (Kunstharz LTH)</b>	<b>4,000 %</b>
<b>E-PVC Type 1 (Vinnolit P 70 PS)</b>	<b>7,500 %</b>
<b>E-PVC Type 2 (Solvin 374 MB)</b>	<b>7,500 %</b>
<b>S-PVC Type 3 (Solvin 266 SF)</b>	<b>15,000 %</b>
<b>Epoxidharz gemahlen</b>	<b>2,000 %</b>
<b>Diheptylphthalat</b>	<b>31,200 %</b>
<b>Cumolhydroperoxid</b>	<b>0,300 %</b>
<b>Dicyandiamid</b>	<b>0,300 %</b>
<b>Zinkacetylacetonat</b>	<b>0,300 %</b>
<b>Titandioxid</b>	<b>2,000 %</b>
<b>Calciumoxid</b>	<b>8,000 %</b>
<b>gefällte und gecoatete Kreide</b>	<b>11,000 %</b>
<b>Siliciumdioxyd hochdispers</b>	<b>1,000 %</b>
<b>Saccharose in Form von Puderzucker</b>	<b>10,000 %</b>
<b>Prüfergebnis: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C + 25 min 175 °C</b>	
<b>Haftung auf Stahlblech: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C + 25 min 175 °C</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>

<b>Haftung auf elektrolytisch verzinktem Stahl</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf feuerverzinktem Stahl</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Prüfergebnis: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C + 25 min 175 °C und 500 Stunden Salzsprühtest</b>	
<b>Haftung auf Stahlblech: Einbrennzyklus: 15 min 160 °C + 25 min 175 °C</b>	<b>60 % kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf elektrolytisch verzinktem Stahl</b>	<b>90 % kohäsiver Bruch</b>
<b>Haftung auf feuerverzinktem Stahl</b>	<b>90 % kohäsiver Bruch</b>
<b>Blasenbildung nach 60 sec 200 °C + 3 Tage 40 °C und 80 % rF + 25 min 175 °C</b>	
<b>Schichtstärke 0,5 mm</b>	<b>keine Blasen</b>
<b>Schichtstärke 1,0 mm</b>	<b>keine Blasen</b>
<b>Schichtstärke 2,0 mm</b>	<b>keine Blasen</b>
<b>Schichtstärke 3,0 mm</b>	<b>keine Blasen</b>

**Beispiel 3: (erfindungsgemäß)**

handelsüblicher Unterbodenschutz, dem 10 % Rohrzucker zugemischt wurden.

<b>E-PVC Type 1 (Vestolit P 1353 K)</b>	<b>13,000 %</b>
<b>Copolymer (PVC/PVAC) ( Vinnolit C 14/60 V)</b>	<b>10,000 %</b>
<b>Copolymer (PVC/PVAC) (Lacovyl PA 1384)</b>	<b>2,000 %</b>
<b>E-PVC Type 2 (Vestolit E 7031)</b>	<b>13,000 %</b>
<b>Diisononylphthalat (Palatinol N)</b>	<b>36,400 %</b>
<b>Kohlenwasserstoff (Shellsol D 70)</b>	<b>4,600 %</b>
<b>Calciumoxid (Schäfer; Super 40)</b>	<b>3,500 %</b>
<b>Zinkoxid (Zinkweiss Harzsiegel)</b>	<b>0,400 %</b>
<b>Pigment (Russpaste Tack DINP 25/V)</b>	<b>0,200 %</b>
<b>PVC-Hohlkugeln (Dualite M 6001 AE)</b>	<b>1,100 %</b>
<b>Formuliertes Polyaminoamid (Euretek 507)</b>	<b>1,600 %</b>
<b>Calciumcarbonat, kristallin (Hydrocarb OG)</b>	<b>2,500 %</b>
<b>Caciumcarbonat gefällt und mit Stearin gecoatet (Winnofil SPT)</b>	<b>2,000 %</b>
<b>Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil 200)</b>	<b>0,400 %</b>
<b>Magnesiumoxid ( Extraleicht)</b>	<b>1,000 %</b>
<b>Saccharose</b>	<b>10,000 %</b>
<b>Prüfergebnis:</b>	
<b>Haftung nach 20 min 130°C auf KTL</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>

**Beispiel 4: (Vergleich)**

handelsüblicher Unterbodenschutz.

<b>E-PVC Type 1 (Vestolit P 1353 K)</b>	<b>13,000 %</b>
<b>Copolymer (PVC/PVAC) ( Vinnolit C 14/60 V)</b>	<b>10,000 %</b>
<b>Copolymer (PVC/PVAC) (Lacovyl PA 1384)</b>	<b>2,000 %</b>
<b>E-PVC Type 2 (Vestolit E 7031)</b>	<b>13,000 %</b>
<b>Diisononylphthalat (Palatinol N)</b>	<b>36,400 %</b>
<b>Kohlenwasserstoff (Shellsol D 70)</b>	<b>4,600 %</b>
<b>Calciumoxid (Schäfer; Super 40)</b>	<b>3,500 %</b>
<b>Zinkoxid (Zinkweiss Harzsiegel)</b>	<b>0,400 %</b>
<b>Pigment (Russpaste Tack DINP 25/V)</b>	<b>0,200 %</b>
<b>PVC-Hohlkugeln (Dualite M 6001 AE)</b>	<b>1,100 %</b>
<b>Formuliertes Polyaminoamid (Euretek 507)</b>	<b>1,600 %</b>
<b>Calciumcarbonat, kristallin (Hydrocarb OG)</b>	<b>2,500 %</b>
<b>Caciumcarbonat gefällt und mit Stearin gecoatet (Winnofil SPT)</b>	<b>12,000 %</b>
<b>Hochdisperse Kieselsäure (Aerosil 200)</b>	<b>0,400 %</b>
<b>Magnesiumoxid ( Extraleicht)</b>	<b>1,000 %</b>
<b>Prüfergebnis:</b>	
<b>Haftung nach 20 min 130°C auf KTL</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>

**Beispiel 5: (erfindungsgemäß)**

Unterbodenschutz auf PMMA-Basis

<b>PMMA-Copolymer ( 63 % PMMA + 35 % PBMA + 2 % Vinylimidazol) (Plex 4893 gemahlen)</b>	<b>43,000 %</b>
<b>Diisononylphthalat ( Jayflex DINP)</b>	<b>43 ,000 %</b>
<b>4,4'-METHYLEN-BIS-2-METHYLCYCLOHEXANAMIN (Laromin C 260)</b>	<b>0,050 %</b>
<b>CALCIUMOXID EXTREM FEIN (Schäfer; Super 40)</b>	<b>2,000 %</b>
<b>Dextrose</b>	<b>7,295 %</b>
<b>RUSSPASTE, DISP.IN DINP</b>	<b>0,005 %</b>
<b>METHYL-HEXAHYDROPHTHALSAEURE-ANHYDRID</b>	<b>0,0600 %</b>
<b>FETTALKOHOLESTER, GELOEST IN DOP (Disperplast-1136)</b>	<b>0,150</b>

15

<b>ZINKSTEARAT REIN GEFAELLT (Liga Zinkstearat 101)</b>	0,900 %
<b>Hohlkugeln, nicht expandiert (Expancel 095DUX 120)</b>	3,000 %
<b>Prüfergebnis:</b>	
<b>Abriebfestigkeit (Methode nach TOYOTA)</b>	<b>72 kg</b>
<b>Haftung 25 min 130°C</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Expansion 25 min 140°C</b>	<b>43 %</b>
<b>Shore A-Härte nach 25 min 140°C</b>	<b>28</b>

**Beispiel 6:**

Unterbodenschutz auf PMMA-Basis ohne Dextrose

<b>PMMA-Copolymer ( 63 % PMMA + 35 % PBMA + 2 % Vinylimidazol) (Plex 4893 gemahlen)</b>	43,000 %
<b>Diisononoylphthalat ( Jayflex DINP)</b>	<b>43 ,000 %</b>
<b>4,4'-METHYLEN-BIS-2-METHYLCYCLOHEXANAMIN (Laromin C 260)</b>	<b>0,050 %</b>
<b>CALCIUMOXID EXTREM FEIN (Schäfer; Super 40)</b>	<b>2,000 %</b>
<b>OBERFLÄCHENBEHANDELTE KREIDE (HYDROPHOB)YDROPHOB ( Omya BLP/3)</b>	<b>7,295 %</b>
<b>RUSSPASTE, DISP.IN DINP</b>	<b>0,005 %</b>
<b>METHYL-HEXAHYDROPHTHALSAEURE-ANHYDRID</b>	<b>0,0600 %</b>
<b>FETTALKOHOLESTER, GELOEST IN DOP (Disperplast-1136)</b>	<b>0,150</b>
<b>ZINKSTEARAT REIN GEFAELLT (Liga Zinkstearat 101)</b>	<b>0,900 %</b>
<b>Hohlkugeln, nicht expandiert (Expancel 095DUX 120)</b>	<b>3,000 %</b>
<b>Prüfergebnis:</b>	
<b>Abriebfestigkeit (Methode nach TOYOTA)</b>	<b>66 kg</b>
<b>Haftung 25 min 130°C</b>	<b>kohäsiver Bruch</b>
<b>Expansion 25 min 140°C</b>	<b>42 %</b>
<b>Shore A-Härte nach 25 min 140°C</b>	<b>31</b>

## 16

Das erfindungsgemäße Beispiel 2 zeigt gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1 in allen Schichtstärken der Beschichtung gute Ergebnisse nach kurzfristiger Gelierung bei hohen Temperaturen gefolgt von Feuchtigkeitslagerung. Es werden in keinem Fall Blasenbildungen in der Beschichtung beobachtet wohingegen beim Klebstoff gemäß Stand der Technik vielfach Blasenbildung beobachtet wird. Außerdem kann im erfindungsgemäßen Beispiel auf das strontiumhaltige Korrosionsschutzpigment verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Beispiel 3 zeigt einen Unterbodenschutz, der Saccharose in hohen Mengen, zum Teil als Füllstoff, enthält, so daß der Anteil an spezifisch schwerem Calciumcarbonat drastisch reduziert werden konnte. Dadurch wird ein spezifisch leichter Unterbodenschutz möglich, der in seinem Haftungsverhalten einem spezifisch schwererem handelsüblichen Unterbodenschutz mit einem hohen Anteil an Calciumcarbonat (Beispiel 4) absolut ebenbürtig ist.

In gleicher Weise ergibt der erfindungsgemäße Unterbodenschutz auf PMMA - Basis des Beispiels 5 einen spezifisch besonders leichten Unterbodenschutz, da ebenfalls auf den Zusatz von Calciumcarbonat als Füllstoff verzichtet werden konnte. Die Abriebfestigkeit des erfindungsgemäßen Unterbodenschutzes gemäß Beispiel 5 ist sogar besser als die des Vergleichsbeispiels 6 gemäß Stand der Technik.

Aus den vorstehenden Beispielen geht besonders deutlich hervor, daß die Verwendung von Saccharose in Plastisol-Kleb- oder Dichtstoffen sowie Unterbodenschutz - Zusammensetzungen die Formulierung von Plastisolen mit sehr guten Gebrauchseigenschaften ermöglicht.

17  
**Patentansprüche**

1. Plastisolzusammensetzung auf der Basis von pulverförmigen organischen Polymeren und Weichmachern, dadurch gekennzeichnet, daß sie pulverförmige Monosaccharide, Disaccharide oder Oligosaccharide enthält.
2. Plastisolzusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmigen organischen Polymeren ausgewählt werden aus der Gruppe gebildet durch Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymeren mit Vinylacetat, Styrol und / oder Alkyl(meth)arylaten, Copolymeren des Styrols mit (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid und / oder Alkyl(meth)acrylaten, Copolymeren des Methyl- oder Ethylmethacrylatens mit C<sub>3</sub>-bis C<sub>8</sub>-Acryl(meth)acrylaten, Alkylmethacrylat-homopolymeren oder Mischungen der vorgenannten Polymeren.
3. Plastisolzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmigen Monosaccharide, Disaccharide oder Oligosaccharide ausgewählt werden aus Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose, Ribose, 2-Desoxy-ribose, Cellobiose, Maltose (Malzzucker), Lactose (Milchzucker), Saccharose (Rohrzucker), Gentiobiose, Melibiose, Trehalose, Turanose, Gentianose, Kestose, Maltotriose, Melecitose, Raffinose, Stachyose, Lychnose, Secalose oder deren Mischungen.
4. Plastisolzusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Mono-, Di- oder Oligosaccharid(e) eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 100 µm, vorzugsweise zwischen von 1 bis 20 µm haben.
5. Plastisolzusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend
  - g) 5 bis 60 Gew.% mindestens eines pulverförmigen Polymers,
  - h) 5 bis 65 Gew.% Weichmacher,
  - i) 0 bis 40 Gew.% Füllstoffe,
  - j) 1 bis 30 Gew.% mindestens eines Mono-, Di- oder Oligosaccharids

- k) 2 bis 40 Gew.% reaktive Zusätze, ausgewählt aus der Gruppe der ggf. blockierten oder mikroverkapselten Di- oder Polyisocyanate; amino- und/oder hydroxyfunktionelle Zusätze, insbesondere Di- oder Polyamine oder Polyaminoamide, Imidazolderivate, Epoxidharze, Kondensationsprodukte aus Epoxidharzen und Polyaminoamiden und/oder Di- oder Polyaminen, Dicarbonsäuren Di- oder Tricarbonsäureanhydriden, Acetylacetonaten, Peroxiden oder Mischungen der vorgenannten reaktiven Zusätze
  - l) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe,  
wobei die Summe der Einzelkomponenten 100 Gew.% beträgt.
6. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung nach mindesten einem der Ansprüche 1 bis 5 im Kraftfahrzeugbau als Unterbodenschutzmittel, als Klebstoff für die Haubenunterfütterung, als Masse zum Schwellerschutz, als Metallklebstoff, insbesondere als Bördelnahtklebstoff, zur Bördelnahtversiegelung oder als Punktschweißpaste.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06686

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08K5/04 C08L27/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C09D C09J C08L C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 543 501 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 26 May 1993 (1993-05-26) claims 1,3-6,10 ---	1-3,6
Y	EP 0 885 923 A (CIBA GEIGY AG) 23 December 1998 (1998-12-23) claims 1,7 page 2, line 15,16 page 19, line 36 page 23, line 24 --- -/-	1-3,6

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the international search report

5 December 2002

12/12/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06686

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 297 (C-519), 12 August 1988 (1988-08-12) & JP 63 063737 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 22 March 1988 (1988-03-22) abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; SAITO KAZUO: "vinyl chloride resin composition" (DAINIPPON INK & CHEM INC), 22 March 1988 (1988-03-22) abstract ---	1-3,6
Y	DE 43 03 984 C (KALI & SALZ AG) 3 March 1994 (1994-03-03) claim 1 ---	1-3,6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 315 (C-619), 18 July 1989 (1989-07-18) & JP 01 101849 A (HOUSE FOOD IND CO LTD), 19 April 1989 (1989-04-19) abstract ---	1-3,6
A	US 4 533 524 A (BURBA CHRISTIAN ET AL) 6 August 1985 (1985-08-06) cited in the application claim 1 ---	1-6
A	US 3 179 646 A (INGRAHAM ROBERT B) 20 April 1965 (1965-04-20) claims 1,4 ---	1-6
A	US 5 492 949 A (DREWES ROLF ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) claim 1 ---	1-6
A	US 3 137 666 A (BECK EDWARD S ET AL) 16 June 1964 (1964-06-16) claim 1 -----	1-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06686

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0543501	A	26-05-1993		JP 5105794 A JP 5105793 A CA 2080528 A1 EP 0543501 A1 MX 9205912 A1 US 5376707 A	27-04-1993 27-04-1993 17-04-1993 26-05-1993 01-06-1993 27-12-1994
EP 0885923	A	23-12-1998		AT 181091 T AU 692226 B2 AU 1642495 A BR 9501570 A CA 2147050 A1 DE 59506136 D1 DK 677549 T3 EP 0677549 A1 EP 0885923 A1 ES 2134426 T3 IL 113364 A JP 7300544 A US 5534566 A ZA 9503069 A	15-06-1999 04-06-1998 26-10-1995 14-11-1995 16-10-1995 15-07-1999 01-11-1999 18-10-1995 23-12-1998 01-10-1999 06-12-1998 14-11-1995 09-07-1996 16-10-1995
JP 63063737	A	22-03-1988		JP 2054208 C JP 7088454 B	23-05-1996 27-09-1995
DE 4303984	C	03-03-1994		DE 4303984 C1 AT 149477 T DK 610740 T3 EP 0610740 A1	03-03-1994 15-03-1997 01-09-1997 17-08-1994
JP 01101849	A	19-04-1989		JP 8022209 B	06-03-1996
US 4533524	A	06-08-1985		DE 3201265 A1 DE 3263034 D1 DK 11683 A EP 0084111 A1 US 4673710 A	28-07-1983 15-05-1985 17-07-1983 27-07-1983 16-06-1987
US 3179646	A	20-04-1965		NONE	
US 5492949	A	20-02-1996		AT 166095 T CA 2121305 A1 CN 1094736 A CN 1176268 A CZ 9400899 A3 DE 59405937 D1 EP 0625546 A2 ES 2117240 T3 JP 7011084 A ZA 9402600 A	15-05-1998 17-10-1994 09-11-1994 18-03-1998 16-11-1994 18-06-1998 23-11-1994 01-08-1998 13-01-1995 16-01-1995
US 3137666	A	16-06-1964		NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06686

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 7 C08K5/04 C08L27/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C09D C09J C08L C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 543 501 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 26. Mai 1993 (1993-05-26) Ansprüche 1,3-6,10 ----	1-3,6
Y	EP 0 885 923 A (CIBA GEIGY AG) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) Ansprüche 1,7 Seite 2, Zeile 15,16 Seite 19, Zeile 36 Seite 23, Zeile 24 ----	1-3,6 -/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*'L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5. Dezember 2002

12/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06686

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 297 (C-519), 12. August 1988 (1988-08-12) & JP 63 063737 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 22. März 1988 (1988-03-22) Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; SAITO KAZUO: "vinyl chloride resin composition" (DAINIPPON INK & CHEM INC), 22. März 1988 (1988-03-22) Zusammenfassung --- DE 43 03 984 C (KALI & SALZ AG) 3. März 1994 (1994-03-03) Anspruch 1 ---	1-3,6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 315 (C-619), 18. Juli 1989 (1989-07-18) & JP 01 101849 A (HOUSE FOOD IND CO LTD), 19. April 1989 (1989-04-19) Zusammenfassung ---	1-3,6
A	US 4 533 524 A (BURBA CHRISTIAN ET AL) 6. August 1985 (1985-08-06) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-6
A	US 3 179 646 A (INGRAHAM ROBERT B) 20. April 1965 (1965-04-20) Ansprüche 1,4 ---	1-6
A	US 5 492 949 A (DREWES ROLF ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Anspruch 1 ---	1-6
A	US 3 137 666 A (BECK EDWARD S ET AL) 16. Juni 1964 (1964-06-16) Anspruch 1 -----	1-6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06686

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0543501	A	26-05-1993		JP 5105794 A JP 5105793 A CA 2080528 A1 EP 0543501 A1 MX 9205912 A1 US 5376707 A	27-04-1993 27-04-1993 17-04-1993 26-05-1993 01-06-1993 27-12-1994
EP 0885923	A	23-12-1998		AT 181091 T AU 692226 B2 AU 1642495 A BR 9501570 A CA 2147050 A1 DE 59506136 D1 DK 677549 T3 EP 0677549 A1 EP 0885923 A1 ES 2134426 T3 IL 113364 A JP 7300544 A US 5534566 A ZA 9503069 A	15-06-1999 04-06-1998 26-10-1995 14-11-1995 16-10-1995 15-07-1999 01-11-1999 18-10-1995 23-12-1998 01-10-1999 06-12-1998 14-11-1995 09-07-1996 16-10-1995
JP 63063737	A	22-03-1988		JP 2054208 C JP 7088454 B	23-05-1996 27-09-1995
DE 4303984	C	03-03-1994		DE 4303984 C1 AT 149477 T DK 610740 T3 EP 0610740 A1	03-03-1994 15-03-1997 01-09-1997 17-08-1994
JP 01101849	A	19-04-1989		JP 8022209 B	06-03-1996
US 4533524	A	06-08-1985		DE 3201265 A1 DE 3263034 D1 DK 11683 A EP 0084111 A1 US 4673710 A	28-07-1983 15-05-1985 17-07-1983 27-07-1983 16-06-1987
US 3179646	A	20-04-1965		KEINE	
US 5492949	A	20-02-1996		AT 166095 T CA 2121305 A1 CN 1094736 A CN 1176268 A CZ 9400899 A3 DE 59405937 D1 EP 0625546 A2 ES 2117240 T3 JP 7011084 A ZA 9402600 A	15-05-1998 17-10-1994 09-11-1994 18-03-1998 16-11-1994 18-06-1998 23-11-1994 01-08-1998 13-01-1995 16-01-1995
US 3137666	A	16-06-1964		KEINE	